

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520121151514

UDC_____



硕 士 学 位 论 文

铑基纳米催化剂的控制合成及其催化性能研究

The Controlled Synthesis and Catalytic Performance of Rhodium-Based Nanocatalysts

赵 莉

指导教师姓名: 郑南峰 教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2015 年 05 月

论文答辩日期: 2015 年 05 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 05 月

铑基纳米催化剂的控制合成及其催化性能研究

赵莉

指导教师 郑南峰 教授

厦门大学



The Controlled Synthesis and Catalytic Performance of Rhodium-Based Nanocatalysts

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for Master's Degree

By

Li Zhao

Supervised by

Prof. Nanfeng Zheng

Department of Chemical & Biochemical Engineering

Xiamen University

May, 2015

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘 要.....	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 二维超薄纳米材料的研究进展.....	1
1.2.1 二维超薄纳米材料的制备方法	2
1.2.1.1 机械剥离法	3
1.2.1.2 化学气相沉积法	4
1.2.1.3 直接化学合成法	6
1.2.1.4 液相剥离法	10
1.2.1.5 小分子调控法	15
1.2.2 二维超薄纳米材料的应用	17
1.2.2.1 催化方面	17
1.2.2.2 能源储存方面	19
1.2.2.3 电子器件方面	20
1.2.2.4 传感器方面	21
1.2.2.5 生物方面	21
1.3 合成气制备乙醇催化反应的概述.....	23
1.3.1 合成气制备乙醇反应的研究现状	24
1.3.2 合成气制备乙醇反应的催化剂概述	25
1.3.2.1 设计合成高效催化剂	26
1.3.2.2 催化剂助剂的选择	27
1.3.2.3 催化剂载体的选择	28
1.4 本论文选题依据和研究内容	29
1.5 参考文献	30

第二章 超薄铑纳米片的控制合成及其性能研究	37
2.1 前言	37
2.2 实验部分	38
2.2.1 试剂与仪器	38
2.2.2 实验步骤	39
2.2.3 表征与测试	41
2.3 结果与讨论	43
2.3.1 超薄铑纳米片的结构表征	43
2.3.2 超薄铑纳米片的形成机理研究	46
2.3.3 铑纳米片的尺寸控制	52
2.3.4 铑纳米片层状结构的发现与证实	54
2.3.5 表面活性剂对铑纳米片的氢化催化性能的影响	58
2.3.6 铑纳米片的电催化性能研究	60
2.4 本章小结	62
2.5 参考文献	62
第三章 基于反相胶束法制备中空多孔核/壳结构铑基纳米催化剂 ..	65
3.1 前言	65
3.2 实验部分	66
3.2.1 试剂与仪器	66
3.2.2 实验步骤	67
3.2.3 表征与测试	69
3.3 结果与讨论	71
3.3.1 Rh@SiO ₂ 和 Rh@HMAS 的合成策略	71
3.3.2 Rh@SiO ₂ 和 Rh@HMAS 的结构表征	72
3.3.3 Rh@SiO ₂ 和 Rh@HMAS 的催化性能比较	74
3.3.4 RhMn@HMAS, RhFe@HMAS 和 RhCo@HMAS 的制备	75
3.3.5 RhMn@HMAS、RhFe@HMAS 和 RhCo@HMAS 催化性能比较	78
3.4 本章小节	79

3.5 参考文献80

第四章 总结与展望 83

4.1 总结83

4.2 展望84

4.3 参考文献85

附录： 攻读硕士学位期间发表的论文 86

致谢 87

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 introduction	1
1.1 Preface	1
1.2 Research progress of 2D nanomaterials	1
1.2.1 Synthetic methods of the 2D nanomaterials.....	2
1.2.1.1 Mechanical technique	3
1.2.1.2 CVD method.....	4
1.2.1.3 Direct one-pot chemical synthesis method	6
1.2.1.4 Liquid exfoliation method	10
1.2.1.5 Small molecule controlled method.....	15
1.2.2 Applications of 2D nanomaterials	17
1.2.2.1 Catalytic application	17
1.2.2.2 Energy storage application	19
1.2.2.3 Electronic devices application	20
1.2.2.4 Sensor application.....	21
1.2.2.5 Biology application.....	21
1.3 Research progress of syngas conversion to ethanol.....	23
1.3.1 Research background of syngas conversion to ethanol.....	24
1.3.2 Catalysts for syngas conversion to ethanol	25
1.3.2.1 Design high efficiency catalysts	26
1.3.2.2 Promoter effects on the catalytic properties	27
1.3.2.3 Supporter effects on the catalytic properties	28
1.4 Objectives and contents of this dissertation.....	29
1.5 References	30

Chapter 2 Controlled synthesis and catalytic performance of single crystalline rhodium nanosheets with atomic thickness..... 37

2.1 Introduction37

2.2 Experiment section38

2.2.1 Reagent and instruments38

2.2.2 Experimental procedures39

2.2.3 Characterizations41

2.3 Results and discussion.....43

2.3.1 Characterization of rhodium nanosheets43

2.3.2 Formation mechanism of rhodium nanosheets.....46

2.3.3 Size control of rhodium nanosheets52

2.3.4 The discovery of the lamellar structure of rhodium nanosheets54

2.3.5 Effects of capping agents on the catalytic performance58

2.3.6 Electrocatalytic performance of rhodium nanosheets60

2.4 Summary62

2.5 References62

Chapter 3 Synthesis of mesoporous core/shell structured rhodium based nanocatalysts for CO hydrogenation 65

3.1 Introduction65

3.2 Experiment section66

3.2.1 Reagent and instruments66

3.2.2 Experimental procedures67

3.2.3 Characterizations69

3.3 Results and discussion.....71

3.3.1 Synthetic strategy for Rh@SiO₂ and Rh@HMAS71

3.3.2 Characterization of Rh@SiO₂ and Rh@HMAS.....72

3.3.3 Catalytic Performance of Rh@SiO₂ and Rh@HMAS74

3.3.4 Synthesis of RhMn@HMAS, RhFe@HMAS and RhCo@HMAS.....	75
3.3.5 Catalytic Performances of RhMn@HMAS, RhFe@HMAS and RhCo@HMAS	78
3.4 Summary	79
3.5 References	80
 Chapter 4 Summary and outlook	 83
4.1 Summary	83
4.2 Outlook	84
4.3 References	85
 Appendix: Publications during M.S. Study	 86
 Acknowledgements	 87

摘 要

因独特的催化性能，贵金属铑广泛应用于化工生产过程中。铑在世界范围内的储量极为稀少，对铑基催化剂的性能优化一直是备受关注的重要科学问题。金属催化剂的性能往往与其表面、界面的精细结构密切相关，本硕士学位论文以铑纳米催化剂为主要研究对象，旨在发展制备具特定表面、界面结构的铑纳米晶体的基础上，实现性能优异铑纳米催化剂的设计合成。在表面结构调控方面，制备了具有独特二维结构的超薄铑纳米片，深入探索了二维纳米结构的形成机制，并对纳米片的催化性能进行了研究。在界面调控方面，设计合成了一系列核/壳型 Rh@中空多孔硅铝酸盐纳米催化剂，表征了它们在合成气制备 C_2 含氧化物中的催化性能，并在该中空多孔核/壳型铑基催化剂体系下考察了不同铑-过渡金属界面对催化反应的影响。本论文的主要内容如下：

第一章：本章首先综述了二维超薄纳米材料的研究现状，包括二维超薄纳米材料的主要制备方法、应用以及该领域存在的机遇和挑战；此外，本章还对铑基催化剂作用下合成气制乙醇反应的研究进展做了简要的概述，总结了催化剂的性能影响要素。根据以上论述确定了本论文的选题依据和研究内容。

第二章：本章利用 CO 配位小分子调控法成功制备出微米级大小的超薄铑纳米片。通过对铑超薄二维纳米结构的形成机制进行深入研究，明确了 CO 配位小分子对于二维纳米结构形成的关键作用。此外，通过 CO 配位小分子调控法，成功制备出表面清洁和表面包裹有表面活性剂的铑纳米片，以此来研究超薄二维金属片表面吸附的表面活性剂对其催化性能的影响。这一研究结果表明利用 CO 等强配位小分子调控金属的各向异性生长是制备超薄二维金属纳米材料的有效方法，不仅丰富了现有的超薄金属二维材料的合成途径，还为超薄二维纳米结构的形成机理提供了重要的参考。

第三章：本章利用简易的反相胶束法合成技术，设计合成具有中空多孔核/壳结构的铑基纳米催化剂，并研究了它们在 CO 加氢反应制备 C_2 含氧化物中的催化性能。该类催化剂的壳层可以对内核金属产生有效的保护和隔离作用有效防止活性金属在催化过程中聚集长大，提高催化剂的稳定性。而硅铝酸盐壳层具有

微孔结构,使得壳层内的活性金属能够有效接触到反应物,具催化反应活性。在发展中空多孔核/壳型铈基纳米催化剂制备方法的基础上,进一步通过在催化剂中添加 Mn、Fe、Co 等助剂引入特定的铈-过渡金属界面,考察这些助剂对 CO 加氢反应的活性和产物分布的影响。

第四章:总结了本论文的研究工作,提出了设计合成高效铈催化剂研究的挑战。

关键词: 铈; 二维纳米片; CO 加氢反应

Abstract

Owing to its unique catalytic property, rhodium plays a key role in industrial applications. However, as the limited reserves of rhodium, how to effectively use rhodium has become a more concerned scientific problem. The catalytic capabilities of nanocatalysts is closely related to the fine structure of their surface and interface. In this dissertation, rhodium catalysts are our research subjects. For controlled synthesis of surface structure, we successfully synthesized the single-crystalline rhodium nanosheets with unique two-dimensional (2D) structure and explored the formation mechanism of the 2D nanostructure by comprehensive characterizations and the catalytic properties of the as-obtained rhodium nanosheets. For the controlled synthesis of interface structure, we obtained a series of porous core-shell structured Rh@HMAS nanocatalysts for syngas conversion reaction and investigated the influence of different rhodium-transition metal interface to the catalytic activity. The main contents of this thesis are as follows:

Chapter 1: Briefly review the research background of 2D nanomaterials, including the major synthetic strategies, possible applications and the challenges in the field of 2D nanomaterial. Besides, the recent development of syngas conversion reaction and its multiple influential factors are also summarized here. Our research significance and research content are based on the above related research background.

Chapter 2: We report here an effective CO-confined synthetic strategy to single-crystalline rhodium nanosheets with unique 2D nanostructure. By investigating the formation mechanism, the coordinated CO is proved as a confining agent to regulate the anisotropic growth of the unique 2D nanostructure. Under this CO confinement strategy, both surfactant-capped and surface-clean rhodium nanosheets with atomic thickness are readily fabricated, which provided us a great opportunity to investigate the influence of the surfactant on the catalytic performance of ultrathin rhodium nanosheets. This work proves that the CO-confined synthetic strategy is an effective method to obtain ultrathin 2D metal nanosheets, which enriches the current

synthetic strategies to 2D nanomaterials and also provides significant references to the formation mechanism of 2D nanomaterials.

Chapter 3: By using the simple micro-emulsion technique, a series of porous core-shell structured rhodium-based nanocatalysts designed and synthesized for syngas conversion reaction. These nanocatalysts can separate each core metal in the shell so that the core metal is effectively protected from sintering. Besides, the porous structure enables the core metal inside the shell could easily interact with the reactants and thus improve the catalytic properties. Based on the above synthetic strategy, we also investigated the influence of rhodium – transition metal interface to their catalytic activities by adding promoters like Mn、Fe、Co.

Chapter 4: Conclusions and prospects are given to pose the challenges in the fabrication of efficient rhodium nanocatalysts .

Key words: Rhodium; 2D structures; CO hydrogenation

第一章 绪论

1.1 引言

贵金属铑由于在石油等不可再生资源的利用方面发挥不可替代的催化剂作用,加之稀缺的储量,因此对铑基催化剂的性能优化一直是备受关注的重要科学问题。大量研究表明,金属催化剂的性能往往与其表面、界面的精细结构密切相关,因此如何制备具特定表面、界面结构的铑纳米晶体从而实现性能优异铑纳米催化剂的设计合成具有重要的研究意义。超薄金属纳米片具有独特的二维结构,可以视作研究铑纳米催化剂表面结构调控的理想选择。针对超薄金属纳米材料的报道较为有限,但是关于石墨烯等层状材料的制备和性能研究却十分普遍且日益深入^[2-7],这为我们设计合成超薄二维金属纳米材料提供了重要的参考。因此本章首先综述了超薄二维纳米材料的研究现状,从二维纳米材料的分类、制备方法、性能研究到该领域存在的机遇和挑战都做了详尽的概述。

近年来,随着化学合成方法学的迅猛发展和科学家对催化本质不断深入的认识,通过对金属催化剂中界面精细结构的调控,能够实现针对性设计合成性能优异的铑纳米催化剂的目的。本章后半部分简要概述了合成气制备 C_2 含氧化物的研究现状及催化剂的性能影响要素,这也为随后设计合成一系列核/壳型 $Rh@$ 中空多孔硅铝酸盐纳米催化剂并在该催化剂体系下研究铑-过渡金属界面对催化性能的影响打下良好的基础。根据以上研究提出了本论文的选题思路和研究内容。

1.2 二维纳米材料的研究进展

随着 2004 年英国物理学家 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 首次发现了单层石墨烯并随后凭借对石墨烯开创性的研究工作获得诺贝尔物理学奖^[3, 8],针对石墨烯等二维材料的研究进入一个飞速发展的时代,从而也引发了一场以二维材料(如石墨烯及其类似物等)为研究对象的研究热潮^[9, 10]。

石墨烯由于其独特的二维结构,具有极高的电子迁移速率、极大的比表面积和特殊的电子结构,同时还具有柔性、可加工性等优点^[5],被誉为“21 世纪的神奇材料”。许多振奋人心的科学现象在石墨烯材料中被相继发现,并逐渐拓展至

日常生活的研究领域。

然而, 由于石墨烯制备工艺复杂, 无法满足工业生产需求, 因此其规模化应用还面临着极大的挑战, 例如利用化学法制备的石墨烯由于其表面缺陷和碳原子层数的不可控性, 其性能也相应受到不可控的影响。因此, 寻找并开发既具有类似二维结构又能与之相互补充的类似石墨烯二维新材料就变得尤为重要。基于此, 层间由弱的范德华力连接, 较容易被直接剥离形成原子级厚度的超薄片的类石墨烯材料引起了广大科研工作者的广泛兴趣, 这类材料不仅了填补石墨烯材料的缺陷, 还具备相应体相结构不具备的特殊电学、光学、磁学、力学等性质, 成为当前材料科学和化学学科的重要的研究方向^[10]。例如, 单层 MoS_2 材料的能带间隙为 1.8 eV, 能够用于制作场效应晶体管^[11]; 超薄 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 可以用于生物成像^[12]; 超薄的 Bi_2Te_3 纳米片相较于体相具有更高的电导率和更低的热导率, 表现出特殊的热电性质^[13]; 单原子层的 SnS_2 纳米材料仅在可见光照射下就表现出极高的光分解水活性^[14]。

随着对二维材料的广泛研究, 其合成技术也在不断发展而日渐成熟, 从最早使用的机械剥离法、化学气相沉积法到近期发展起来的液相剥离法, 大量原子级厚度的二维材料被相继合成出来^[9, 10]。然而, 这些制备得到的二维材料的种类主要局限于层间由范德华作用力连接的层状结构材料中, 如何将二维材料制备的研究领域拓展至层间为强化学键作用连接的准层状结构材料和非层状结构材料仍然是一个极大的挑战。

1.2.1 二维超薄纳米材料的制备方法

近年来, 二维纳米材料的合成技术日臻成熟, 合成途径也日趋多样化, 许多具有特殊性能的新型物质和结构被相继合成出来。化学合成方法的突破性发展使得二维超薄纳米材料的制备不仅限于层间为弱范德华作用力连接的层状材料, 通过改良的剥离和合成方法, 非层状结构和层间为强化学键作用连接的准层状结构材料的二维纳米结构也能够被成功合成出来。新型二维超薄材料日益成熟的合成方法将为其在新兴领域的应用开辟道路。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.